

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-191701
(43)Date of publication of application : 10.07.1992

(51)Int.Cl.

G02B 1/12
C08J 7/04
C08J 7/18
C08L 27/12
C08L 83/04
C09D 5/00
C09D183/04

BEST AVAILABLE COPY

(21)Application number : 02-324149

(71)Applicant : NISHIKAWA AKIFUMI
ASAHI OPT:KK
NIPPON HEKISOU KK
TODOROKI SANGYO KK

(22)Date of filing : 26.11.1990

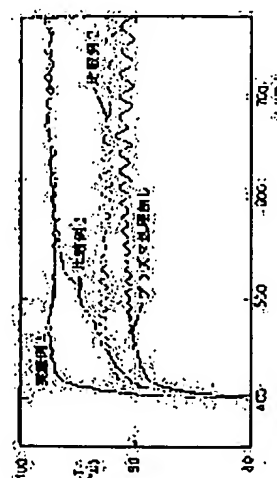
(72)Inventor : NISHIKAWA AKIFUMI
TOMOTA SHIGERU
KAGEI KAZUNORI
TSUJIHATA KAZUHIKO
SAKAGOSHI NOBUYUKI

(54) ANTIREFLECTION OPTICAL MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To dispense with skillfulness, a complex device and complicated operation by applying low temperature plasma processing to the material surface of a transparent high molecular material, and by improving transmissivity of light on a wavelength band 400 - 500nm.

CONSTITUTION: The material surface of a transparent high molecular material is low-temperature-plasma-processed simultaneously with a fluorine organic high molecular compound. In this case, a silicone hard coat material is etched in the surface territory, and a



antireflection film of porous layers made of SiOx and FxC-SiOx of low refractive index is manufactured by way of decomposing it. Visible radiation, especially transmissivity of light on a wavelength band 400 - 500nm of an antireflection optical material of porous layers acquired in this way is very large in comparison with other wavelength bands and its reflectance is small. In this case, high temperature of vacuum deposition and high vacuum of ion plating are not required, and there is neither complexity of a device nor complication of operation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報(A) 平4-191701

⑫ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成4年(1992)7月10日
 G 02 B 1/12 7820-2K
 C 08 J 7/04 7258-4F
 7/16 7258-4F※
 審査請求 有 請求項の数 10 (全 8 頁)

⑭ 発明の名称 反射防止光学材料およびその製造法

⑮ 特 願 平2-324149

⑯ 出 願 平2(1990)11月26日

⑰ 発 明 者 西 川 昭 文 福井県勝山市本町4丁目4-5
 ⑱ 発 明 者 友 田 茂 福井県福井市宝永1丁目34-7
 ⑲ 発 明 者 影 井 和 彦 福井県丹生郡朝日町西田中12-28
 ⑳ 発 明 者 辻 端 和 彦 福井県坂井郡丸岡町山口52-9
 ㉑ 発 明 者 坂 越 信 行 福井県丹生郡清水町 グリーンハイツ10丁目137
 ㉒ 出 願 人 西 川 昭 文 福井県勝山市本町4丁目4-5
 ㉓ 出 願 人 株式会社アサヒオプテ 福井県福井市日之出5丁目3-23
 カル
 ㉔ 出 願 人 日本塗装株式会社 福井県福井市日之出5丁目3-23
 ㉕ 出 願 人 森 産 業 株 式 有 限 公 司 福井県福井市毛矢3丁目2-4
 最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

反射防止光学材料およびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 透明な高分子材料の表面を低圧プラズマ処理し、400nm～500nm波長系における光の透過率向上を特徴とする反射防止光学材料およびその製造法。
2. 透明な高分子材料が合成高分子からなるフィルムおよびプラスチックで代表される固体物質である特許請求の範囲第1項記載の反射防止光学材料およびその製造法。
3. 基材表面が、有機ケイ素化合物からなるコーティング材によって処理された基材である特許請求の範囲第1項記載の反射防止光学材料およびその製造法。
4. 有機ケイ素化合物が下記の一様式(1)



(式中R¹は炭素数1～6の炭化水素基、

ヒニル基、メタクリロキシ基またはエポキシ基を有する有機基、R²は炭素数1～6の炭化水素基、R³は炭素数1～6の炭化水素基、アルコキシアルキル基または水素原子で、mは0または1を表す。)

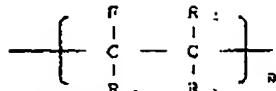
で示される1種もしくは2種以上である特許請求の範囲第3項記載の反射防止光学材料およびその製造法。

5. コーティング材が有機ケイ素化合物(一般式1)のモノマーおよびポリマーで、3官能性ポリオルガノシロキサンを主成分とするケイ素酸系化合物である特許請求の範囲第3項記載の反射防止光学材料およびその製造法。
6. 低圧プラズマ処理が、プラズマ状態中でフッ素有機高分子化合物と基材とを同時に行なう処理である特許請求の範囲第1項記載の反射防止光学材料およびその製造法。

以下余白

特開平4-191701(2)

7. 全フッ素有機高分子化合物が、一般式(II)



(式中の $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$ は水素原子、ハロゲン原子または低級アルキル基で、 n は正整数をそれぞれ意味する。)から誘導される高分子材料である特許請求の範囲第6項記載の反射防止光学材料およびその製造法。

8. 高分子材料が繊維、不織布、フィルム、プラスチックで代表される固体物質である特許請求の範囲第7項記載の反射防止光学材料およびその製造法。

9. プラズマ状態が、高周波放電またはマイクロ波放電によりガス圧 $0.01 \sim 10 \text{ Torr}$ 半重合性ガスの存在下に行われる低圧プラズマ処理である特許請求の範囲第8項記載の反射防止光学材料およびその製造法。

10. 非重合性ガスが、全フッ素系ガスでよく、これらの混合ガスである特許請求の範囲

9項記載の反射防止光学材料およびその製造法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、透明なプラスチック、フィルムに代表される高分子材料の素材表面における光、特に $400 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 波長帯における光の透過率向上と反射率低減を特徴とした反射防止光学材料およびその製造法に関するものである。

更に詳しくは、ハードコートされた、透明な高分子素材を無機物、特に金属膜を蒸着することなく、低圧プラズマ処理することのみによって素材表面に反射防止機能を付与した反射防止光学材料を提供するものである。

従来の技術

光学機器に使われるレンズおよび窓などは必ずフレネル反射あるいはゴースト現象(化学と工業 第34巻171(1981, No8)参照)が起きるので、反射防止加工を施して使用されている。このような反射防止技術は主と

して光学材料の性能向上を目的に発展してきたが、近年各種表示装置の視角性の改良や太陽熱利用技術面での材料による反射ロスの減少等、製分野においても反射防止の重要性はとみに高まっている。方法的には、薄膜コーティングおよびガラスなどの素材表面形成の2通りある。これらの方法には、①低屈折率膜、②多層干渉膜、③多孔質層のいずれかによる必要がある。①低屈折率膜は光の干渉効果を応用するもので、低屈折率材料(例えば、 MgF_2 、水晶石 AlF_3 、 Si_3N_4)の被膜を行う。他の例としては、低屈折率の全フッ素ポリマーをレンズ表面にコーティングすることにより密着入射角を大きくし、反射率を低減する方法がある。パーフルオロブテン-2をプラズマ重合法によりレンズ表面にコートせば、反射防止機能を付与している。(Applied Optics, Vol. 15, 132, 1976, Vol. 1)

②多層干渉膜は光の干渉理論に基づき高屈折率膜、低屈折率膜を交互に積層したもので、マルチコートと言われる由縁である。これは屈折率

に比べ最低反射率が低く、かつその分光特性は用途に応じた広い低反射域(波長域)を有している。材料的には、通常、低屈折率膜として MgF_2 、 SiO_2 (屈折率1.46)が、高屈折率膜として TiO_2 (屈折率2.3)がよく用いられる。この方法が、レンズなどの透明な素材表面の反射率低減および増進効果(反射防止膜は吸収が少ないので反射防止効果とともに増進効果をも、もっている)を行う方法として利用されている。これには真空蒸着法あるいはスパッタリング法などがある。

現在使用されている蒸着材料としては、この他に Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 などが用いられている。

③多孔質層は、ガラス表面を無機物で処理したときに得られるスケルトン膜で代表されるように、シリカなど低屈折率誘電体の針状またはスポンジ状構造より成る。

低圧プラズマ処理によるシリコン系反射防止機能性としては、(1)素材表面にオルガノシラ

特開平4-191701(3)

ン重合層を形成させる方法の特開昭53-137269号公報、0)基材表面層に含有されている架橋予伏無機物をプラズマ処理によって基材表面に出現させる方法の特開昭56-34723号公報、1)基材表面層にポリオルガノシロキサン系のハードコート層を形成させた基材表面をプラズマ処理する方法の特開平2-74801号公報などが知られ、これらの方法は前述の①または②の方法である。

一方、フッ素系化合物を用いた方法では、前述のプラズマ重合による方法が主で、フッ素ガスプラズマ処理によるフッ素系の導入については数多く知られているが、その反射防止機能は小さい。

本発明の低温プラズマ処理による方法は、前述の1)の方法を改良した方法で、低屈折率のフッ素化合物、 SiO_2 と多孔質層との相乗効果によるものであり、全く新規な方法である。

発明が解決しようとする問題点

これら①、②の金属蒸着法においては、ガラスレンズでは300～400℃の高温下で蒸着

しうるのに対し、プラスチックレンズでは高温処理によるレンズの白濁防止のために高温に強い媒体中で蒸着しなければならず、いろいろな工夫が必要となり、設備の高度化と操作の高度化が問題となっている。また、プラスチックレンズの場合易染性と言った長所が金属膜の蒸着をレンズ表面にコートするため難溶性になり、反射防止膜加工後の染色が不可能となる。それ故、反射防止膜加工前に染色しなければならず、プラスチックレンズの易染性と言った長所が半減し、この問題点を解決するのが期待されている。

また、金属蒸着膜を用いない前述の(1)(2)などの方法では、可視光線、特に400nm～500nm波長帯における光の透過率が他の波長帯(500nm～700nm)に比べて非常に小さく、見にくいと言う問題点があった。(第1図○印参照)

問題を解決するための手段

本発明者らは上記の点に着目し、さらに矯正屈プラスチックレンズの易染性および太陽熱利

用に著目し、透明な高分子材料の反射防止機能付与について鋭意広範な系統的研究を行った結果、コーティングされた高分子基材とフッ素有機高分子化合物とを同時に低温プラズマ照射することによって所期の効果が得られることを見出し、本発明を完成した。

低温プラズマによって基材表面層領域(20～200nm程度)の範囲内でエッチングされ、分解されることは既知の如くである。この現象に着目し、表面層でシリコン系ハードコート材をエッチングし、分解することによって低屈折率の SiO_2 (例えば SiO_2 、 SiO など)および $\text{F}_2\text{C}-\text{SiO}_2$ などからなる多孔質層の反射防止膜を形成することに成功した。

本発明の目的は、従来の技術である金属膜の真空蒸着法を用いず、低温プラズマ処理法により、透明な高分子基材表面層のポリオルガノシロキサン系ハードコート材の $\text{Si}-\text{C}$ 結合を分解し、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合に交代、また同時に、フッ素有機高分子化合物をも分解し、生成され

たフッ素化合物ラシカルがハードコート材の Si と結合し、 $\text{F}_2\text{C}-\text{SiO}_2$ などになる。このようにして得られた多孔質層の反射防止光学材料は、可視光線、特に400nm～500nm波長帯における光の透過率が他の波長帯(500nm～700nm)に比べて非常に大きく、反射率が小さい。このような特徴の反射防止光学材料およびその製造法を提供することにある。

他の目的は、反射防止機能付与後に染色可能な材料を提供することにある。すなわち、反射防止矯正プラスチックレンズを消費者好みの色相に染色可能な利点にある。また、基材表面層にフッ素系を導入することにより、磨り傷くなり耐摩耗性が向上され、ノズル水性になり耐薬性となるなどの利点にある。

一方、製造法に関しては、フロンガスに代替されるフッ素系有機化合物ガスのプラズマ処理またはプラズマ重合によって基材表面層にフッ素系を導入することはできるが、特開昭52-50739号公報に開示されているように該公報の反射

特開平4-191701(4)

防光材料は、可視光線、特に400nm～500nm波長帯における光の透過率が他の波長帯(500nm～700nm)に比べて非常に小さい(第1図の印参照)。また、本発明のフッ素系ガスを用いない、簡便で、容易な方法と比較してフッ素系ガスを用いる方法ではフッ素系の導入が容易でない。以上のような製法上の利点などもある。

すなわち、3官能性ポリオルガノシロキサンを主成分とするケイ素系化合物のハードコーティング材によって処理された、透明な高分子材料の基材表面をフッ素有機高分子化合物と同時に低圧プラズマ処理し、400nm～500nm波長帯における光の透過率向上を特徴とする反射防止光學材料およびその製造法である。

発明の説明

本発明の透明な高分子材料はフィルムおよびプラスチックで代表される個体物質で、プラズマ処理原料は3官能性ポリオルガノシロキサンを主成分とするケイ素系化合物のハードコーティング材によって処理された、透明な高

分子材料の基材であり、無色および有色の基材を意味する。

本発明で用いられる有機ケイ素化合物(一般式I)としては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、シメチルシメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ヒニルトリアセトキシシラン、ア-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ポリジメチルシロキサン、テトラメチルジビニルジシロキサン、ジメチル-ジフェニルシロキサン、テトラメチルジクロルジシロキサンなどがある。

本発明で用いられるコーティング材としては、有機ケイ素化合物(一般式I)のモノマーおよびポリマーの混合物で、3官能性ポリオルガノシロキサンを主成分とするケイ素系化合物のハードコーティング材であって、その処理法には浸漬法(連続法など)および乾式法(スプレ

ー法など)があり、いずれの方法も本発明に適用する。

本発明に用いる含フッ素有機高分子化合物(一般式II)としては、分子内にC-F結合をもつホモポリマーおよびコポリマーのいずれでもよく、一般的なものとしてポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロイソブチレン共重合体などの高分子材料が挙げられる。これらの高分子材料としては、繊維、不織布、フィルム、プラスチックの個体物質からなる。また、含フッ素高分子材料と非フッ素系高分子材料との混合素材も例示される。

3官能性ポリオルガノシロキサンを主成分と

するケイ素系化合物のハードコーティング材によって処理された、透明な高分子材料の基材表面をフッ素有機高分子化合物と同時に低圧プラズマ処理し、これらのプラズマ処理原料表面領域の活性化を行う決定要因はプラズマ処理条件であるガスの組成、圧力、流量であり、さらに出力、処理時間であり、これらにより反射防止性能を有するSiO₂(例えばSiO₂、SiO₂など)およびFC-SiO₂などからなる多孔質層形成の可能性が決定される。

本発明のプラズマガスとしては、非フッ素系ガスで、窒素、酸素、水素、アルゴン、ネオン、ヘリウム、空気、水素気、酸素、アンモニア、一酸化炭素、二酸化炭素、亜酸化窒素、二酸化窒素、二酸化イオウ等の非重合性ガスがあり、これらは単独または混合して使用可能であるが、特にSiO₂(例えばSiO₂、SiO₂など)およびフッ素有機高分子化合物の活性化によるFC-SiO₂などの多孔質層の反射防止膜形成の可能性から酸素ガスが有効である。一方、酸素

特開平4-191701(5)

を含まないガスでも低温プラズマ処理によってラシカル化し、大気中に取り出すとき酸質と結合するが、あるいはコート膜中の酸質と結合して SiO_2 （例えば SiO 、 SiO_2 など）の多量質層の反射防止膜を形成すると考えられ、反射防止効果はある。

本発明の目的を達成するには、低温プラズマ処理ガスの分圧を0.1トル以下、より好ましくは 5×10^{-2} トル以下の雰囲気とすることが望ましい。0.1トルを超える分圧をもつプラズマ雰囲気中では、プラズマ処理の効果は急激に低下する。プラズマガスの組成は反応物の種類およびプラズマガスの分圧により決定される。

出力は一般に500ワット以下で反用される場合が多いが、処理時間との組合せにより目的の性能をうるることが可能である。

プラズマ処理時間は素材の種類や形状および処理回数などによって異なるが、通常数秒から十分間であり、好ましくは5分～8分間程度である。

プラズマ処理にあたり、電源としては高周波（13.56MHz）、マイクロ波（2.45GHz）、低周波（数kHz）などがある。放電方式としてはグロー放電が有効である。また、電極の位置については内部式および外部式等とちうの方式でも良いが、内部式の方が操作が容易である。

上記のガス種、ガス流量、出力および処理時間などのプラズマ処理条件の組合せにより、任意にフッ素含有率を変えることができ、そのような表面層の形成状態を得ることができる。

プラズマ状態をフィルムなどのシート状およびプラスチック表面に作用させる場合、反応物の構造、電極の種類、間隔数、放電方式および電極の位置等種々の選択が可能であり、とくに限定されるものではない。

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

以下各例

プラズマ状態を、素材と含フッ素有機高分子化合物の表面に同時に作用させる場合、多くの組合せがある。すなわち、(1)含フッ素有機高分子化合物の上で素材をプラズマ処理する方法—これには、含フッ素有機高分子化合物と素材とが張り合わされている状態、および含フッ素有機高分子化合物と素材との間に空間がある状態でプラズマ照射する2方法ある。(2)素材の上で含フッ素有機高分子化合物をプラズマ処理する方法—これには、含フッ素有機高分子化合物と素材とが張り合わされている状態、および含フッ素有機高分子化合物と素材との間に空間がある状態でプラズマ照射する2方法ある。(3)プラズマ状態中で、素材（被処理物）の周りに1箇所または数箇所に含フッ素有機高分子化合物が固定されているプラズマ処理方法などが考えられるが、いずれも本発明法に違わず。

一方、プラズマ反応物の構造、電極の種類、間隔数、放電形式および電極の位置などさまざまな選択が可能である。

実施例1

3官能性オルガノシロキサン系化合物を主成分としたハードコーティング材（市販名 X-12-231BC 信越化学工業）の処理板でコートされた透明な高抵抗率絶縁用プラスチックレンズ（ $n=1.58$ 、MR-3：三井東圧化学工業）をフッ素酸（市販名 S-125 神田川製紙所製）と同時に下記の条件で低温プラズマ処理した。

〔プラズマ処理条件〕

グロー放電電圧が13.56kHzの内部電極型平行平板方式で、区130mmの試料を処理できるパッチ式のプラズマ処理装置PD-2200（サムコインターナショナル製）を用いた。

照射面の平面上にフッ素酸液を置き、フッ素酸液の上に上記のレンズ素材を置き、フッ素酸液とレンズとの間に空間がある状態でプラズマ照射を行った。

雰囲気ガス： O_2 20 ml/min

減圧度： 0.2 Torr

特開平4-191701 (6)

出力 : 150 W

処理時間 : 8 分

比較例 1

含フッ素有機化合物としてフッ素系樹脂を用いず、実施例 1 と同様にプラズマ処理した。

比較例 2

酸素ガスの代わりにフロンガスを用いて、それぞれ比較例 1 と同様にプラズマ処理した。

比較例 3

ハードコーティング材で処理されていない、透明な高屈折率矯正用プラスチックレンズ (n=1.58, MR-3) を用い、実施例 1 と同様の条件で低温プラズマ処理した。

比較例 4

ハードコーティング材で処理されていない、透明な高屈折率矯正用プラスチックレンズ (n=1.58, MR-3) を用い、比較例 1 と同様の条件で低温プラズマ処理した。

比較例 5

ハードコーティング材で処理されていない、透

明な高屈折率矯正用プラスチックレンズ (n=1.58, MR-3) を用い、比較例 2 と同様の条件で低温プラズマ処理した。

実施例 1 および比較例 1、2、3、4、5 で得られた試料についてそれぞれ表面分析を行った結果、S と M による表面観察では、いずれの試料の表面にもプラズマエッチングの凹凸が観察された。また、ESCA-850 (細島製作所) による表面元素分析の結果、実施例 1 および比較例 2、3、5 ではフッ素基の導入が確認されたが、比較例 1、4 には確認できなかった。

また、これらの試料の光透過率および反射率を J-4000 (日立製作所) で測定した。

実施例 1 および比較例 1～5 の透過率測定結果を第 2、3 図に、実施例 1 および比較例 1～5 の反射率測定結果を第 4 図にそれぞれ図示した。その結果、実施例 1 のみが、可視光線、特に 400nm～500nm 波長帯における光の透過率が他の波長帯 (500nm～700nm) に比べて非常に大き

い値を示し、反射防止効果がえられた。

発明の効果

本発明の特徴は金属膜の真空蒸着法と言った従来の技術を用いないで基材表面被覆のフッ素系化合物およびフッ素系有機化合物が低温プラズマ処理によって表面活性化され、反射防止機能を有する SiO₂ (例えば SiO₂・SiO₂ など) およびフッ素基の導入などの多孔質膜が基材表面に容易に形成されるので真空蒸着の高真空やイオンプレーティングの高真空と言った必要もない。そのため、装置の複雑化と換気の煩雑化がなく、処理を簡便にする。

また、真空蒸着法で行った反射防止機能付与法ではプラスチック基材の汚染性を覚え、難溶性になるのに対して、本発明法ではプラスチック基材の汚染性を覚えることがないなど多くの特徴を有している。

一方、フッ素系ガスを用いる方法に対して、フッ素系ガスを用いない本発明法は、簡便で容易にフッ素基の導入が可能で特徴を有している。

また基材については、既に矯正用レンズに用いるものでなく、例えばサンシャイン計画の 1 分野である太陽暖房給熱集熱装置など、その応用範囲は多岐に渡っている。

4. 簡便な図面の説明

第 1 図は、特開昭 52-53739 号公報に開示されている透過率を示すグラフである。

第 2 図は、実施例 1 および比較例 1、2 で処理された試料およびプラズマ処理なしの試料の 350nm～780nm 波長帯における透過率を示すグラフである。また第 3 図は実施例 1 および比較例 3、4、5 で処理された試料およびプラズマ処理なしの試料の 350nm～780nm 波長帯における透過率を示すグラフである。

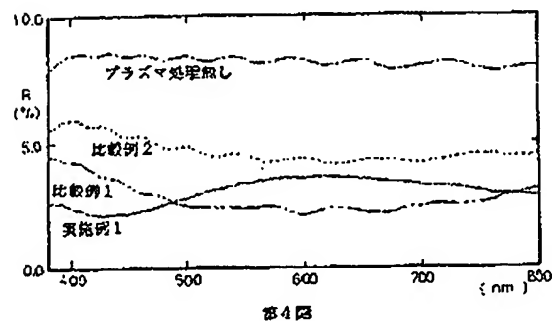
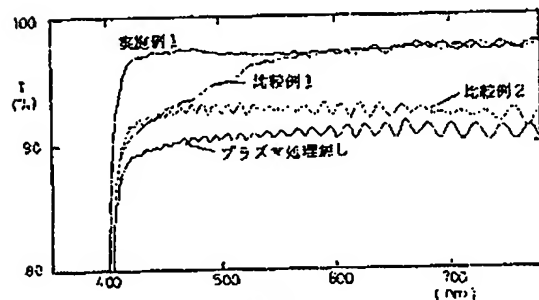
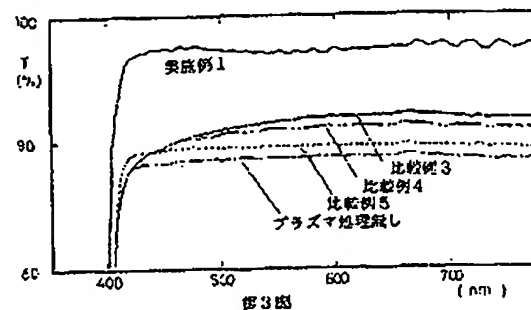
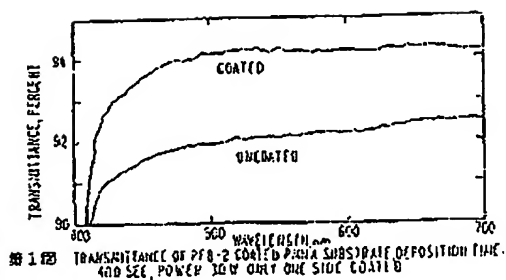
第 4 図は、実施例 1 および比較例 1、2 で処理された試料およびプラズマ処理なしの試料の 350nm～780nm 波長帯における反射率を示すグラフである。

特許出願人 西 川 昭 文 

BEST AVAILABLE COPY

特開平4-191701(7)

図面の抄写



第1頁の続き

①Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

C 08 L 27/12

L R M

9166-4 J

83/04

P P Q

6939-4 J

C 09 D 5/00

P M S

6904-4 J

183/04

6939-4 J

BEST AVAILABLE COPY

特開平4-191701(8)

手続補正書(方式)

平成3年4月3日

特許庁長官

1. 事件の表示

平成2年特許第324149号



2. 発明の名称

N型「3200」付の 反射防止膜
反射防止膜付ガラスおよびその製造法

3. 補正をする者

特許代理人

住所(場所) 〒311

茨城県日立市本町4丁目4-6

氏名(名称)

西川 隆文

4. 補正命令の日付(発送日)

平成3年3月12日

5. 補正の対象

図面

6. 補正の内容

図面を別添付書類のとおり補正する。

7. 添付書類の名称

図面

1通

